

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

EFEITO DO FLUORETO DE CÁLCIO E DO CARBONATO DE CÁLCIO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO PERCOLADA DE UM SOLO ÁCIDO⁽¹⁾

F. C. S. AMARAL⁽²⁾, S. C. VETTORAZZO⁽³⁾ & J. C. CHITOLINA⁽⁴⁾

RESUMO

Durante oito meses, foram estudados, em casa de vegetação, os efeitos da aplicação de CaF_2 (p.a.) e de CaCO_3 (p.a.) sobre a concentração de Al e de outros elementos químicos na solução percolada de amostras de um solo ácido, coletado na região de Piracicaba, SP. Os valores de pH aumentaram na solução percolada de amostras de solos que receberam tanto CaCO_3 como CaF_2 . Os tratamentos com CaF_2 foram mais eficientes na retirada de Al do solo do que os tratamentos com CaCO_3 . Na testemunha e nos tratamentos com CaCO_3 , a maior parte do Al estava, respectivamente, na forma livre Al^{3+} ou formando complexos Al-OH, ao passo que, nos tratamentos com CaF_2 , mais de 99,5% do Al estava complexado com o fluoreto.

Termos de indexação: flúor, alumínio, solo ácido.

SUMMARY: *EFFECT OF CALCIUM FLUORIDE AND CALCIUM CARBONATE ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE PERCOLATED SOLUTION IN AN ACID SOIL*

The effects of the application of pure grade CaF_2 and CaCO_3 on the concentration of Al and other chemical elements in the percolated solution of acid soil samples, collected over an eight month period, were evaluated in a greenhouse experiment in Piracicaba county, State of São Paulo, Brazil. The pH values increased in the percolated solution of soil samples that

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado apresentada pelo primeiro autor à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo (ESALQ/USP), CEP 13418-900 Piracicaba (SP). Trabalho apresentado no XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, em julho de 1997. Recebido para publicação em setembro de 1997 e aprovado em maio de 1998.

⁽²⁾ Pesquisador da Embrapa-Solos. Rua Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). Bolsista do CNPq. E-mail: fcsamara@cnpq.embrapa.br

⁽³⁾ Bióloga do Departamento de Química, ESALQ/USP.

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Química, ESALQ/USP.

received both CaCO_3 and CaF_2 . The CaF_2 treatments were more efficient than CaCO_3 treatments on the withdrawal of Al from the soil. In the control and the CaCO_3 treatments, the largest percentage of Al was in the form of free Al^{3+} or complexed with hydroxide in the form of Al-OH, whereas in the CaF_2 treatments, more than 99,5% of Al was complexed with fluoride.

Index terms: fluorine, aluminum, acid soil.

INTRODUÇÃO

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre e, segundo Geoghegan & Sprent (1996), mais de 40% dos solos aráveis do mundo apresentam esse elemento em nível fitotóxico, o que constitui um dos principais impedimentos para o aumento da produtividade agrícola.

O flúor é o elemento que apresenta maior reatividade entre todos os não-metálicos, reagindo, praticamente, com todas as substâncias orgânicas e inorgânicas e formando com o Al compostos de altíssima estabilidade.

A formação de complexos entre Al e F, de forma geral $[\text{AlF}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)}$, em que n varia de 1 a 6, depende essencialmente do pH e das quantidades relativas de ambos os elementos (Lindsay, 1979).

O F está presente em algumas formações minerais e em diversos rejeitos e gases industriais, constituindo, muitas vezes, um sério problema ambiental, principalmente quando lançado na atmosfera (Weinstein, 1977; McLaughlin et al., 1996). Sua ocorrência natural, principalmente nos solos ácidos e, ou, intemperizados, é muito baixa, assim como é pequena a ocorrência desse elemento como impureza na maior parte dos fertilizantes e corretivos comumente utilizados. Nas rochas fosfáticas, o F está sempre presente na proporção de 10 a 14% do P_2O_5 , sendo a concentração desse elemento nas rochas sedimentares superior à das rochas ígneas (Becker, 1989). Segundo Larsen & Widdowson (1971), as concentrações de F nas plantas, nos solos e nos fertilizantes fosfatados são, em mg kg^{-1} , da ordem de 3, 300 e 30.000, respectivamente.

Em relação ao gesso agrícola, mesmo o F sendo considerado uma impureza presente na sua composição (cerca de 0,7%), tal elemento, geralmente, é desprezado nos estudos que empregam esse produto. No entanto, o F pode ser importante para a redução do Al tóxico do solo, mas as baixas concentrações de F contido no gesso podem limitar sua ação (Raij, 1988).

Diversos estudos (Weinstein, 1977; Sikora et al., 1992) têm demonstrado que tanto a quantidade de F absorvida pelas raízes das plantas quanto sua fitotoxicidade são baixas. Entretanto, é importante ressaltar que algumas plantas, notadamente da família *Theaceae*, acumulam elevada quantidade de

F, mesmo quando se desenvolvem em solos que não receberam esse elemento indiretamente via adubação. Além disso, muitas espécies daquela família acumulam igualmente elevadas quantidades de Al, sugerindo que a formação de complexos Al-F possa reduzir a fitotoxicidade de ambos elementos (Takmaz-Nisancioglu & Davison, 1988).

Este trabalho objetivou avaliar os efeitos da aplicação de fluoreto de cálcio e carbonato de cálcio na composição química e na especiação iônica da solução percolada de amostras de um solo ácido, com enfoque principal na dinâmica do alumínio e do flúor em solução.

MATERIAL E MÉTODOS

Um experimento em vasos foi desenvolvido em casa de vegetação, no Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba (SP), no período de setembro de 1996 a abril de 1997, utilizando-se amostras da camada 20-40 cm de um solo Podzólico Vermelho-Amarelo endoálico argiloso, sob vegetação de floresta, da Estação Experimental de Cana, do Instituto Agrônomo de Campinas, em Piracicaba, SP. As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (malha de 2 mm). As características químicas do solo são as seguintes: pH em $\text{CaCl}_2 = 3,5$; matéria orgânica = 20 g dm^{-3} ; P-resina = 3 mg dm^{-3} ; K, Ca, Mg e Al trocáveis = 1, 2, 7 e $28 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente; H + Al = $121 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e V = 8%, avaliadas conforme método descrito por Raij et al. (1987).

O delineamento experimental adotado foi de blocos casualizados com parcelas subdivididas, sendo constituído de cinco tratamentos aplicados no solo (parcela) e três épocas de amostragem da solução percolada (subparcela), com quatro repetições. Os tratamentos de fontes (p.a.) e as doses aplicadas em amostras de quatro litros de solo foram os seguintes: CaCO_3 - dose 1: 1.400 mg dm^{-3} (equivalente a 2.800 kg ha^{-1} a 20 cm de profundidade); CaCO_3 - dose 2: 2.800 mg dm^{-3} (equivalente a 5.600 kg ha^{-1} a 20 cm de profundidade), CaF_2 - dose 1: $1092,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (equivalente a 2.185 kg ha^{-1} a 20 cm de profundidade); CaF_2 - dose 2: 2.185 mg dm^{-3} (equivalente a 4.370 kg ha^{-1} a 20 cm de profundidade),

e uma testemunha, que não recebeu carbonato nem fluoreto. A dose 1 foi equivalente à quantidade teórica de CaCO_3 necessária para a neutralização do Al trocável, sendo a dose 2 o dobro da dose 1. A dose de CaF_2 foi definida com base na equivalência de cargas em relação ao CaCO_3 .

Após a mistura, as amostras de solo tratadas foram acondicionadas em vasos de plástico e mantidas, durante oito meses, com teor de água em torno de 70% da capacidade de campo. O volume total de poros (VP) por vaso foi de, aproximadamente, 40% (equivalente a 1,6 L).

Para avaliar a dinâmica de cátions e ânions na solução do solo, em função da aplicação de CaCO_3 e CaF_2 , as amostras de solo dos vasos foram saturadas em três épocas, sendo efetuadas amostragens da solução percolada. A primeira amostragem foi realizada no início do experimento, percolando-se, inicialmente, 0,16 L (equivalente a 10% do volume total de poros ou 0,1 VP); a segunda, após quatro meses, percolando-se no total 0,8 L (equivalente à metade do volume total de poros ou 0,5 VP), e a terceira, após oito meses, percolando-se no total 1,6 L (equivalente a 100% do volume total de poros ou 1,0 VP).

Em cada amostra de solução percolada, foram determinados: o pH, por potenciometria; K e Na, por fotometria de chama de emissão; Ca e Mg, por espectrofotometria de absorção atômica, em chama ar/acetileno; Al, por espectrofotometria de absorção atômica, em chama ar/óxido nítrico, e P, por colorimetria. O N- NO_3 foi determinado de acordo com Alcarde & Chitolina (1991). Para determinar o F, usou-se eletrodo seletivo de F, conforme método descrito por Adriano & Doner (1982), empregando-se, porém, a solução tampão TISAB IV e mantendo-se o pH constante em 7,5 com HCl 1 mol L⁻¹.

A solução TISAB IV é um tampão que contém 84 mL de HCl concentrado (36-38%), 242 g de Tris (hidroximetil) aminometano e 230 g de tartarato de sódio por litro de água bidestilada.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise da variância e à análise de regressão linear, empregando-se procedimentos estatísticos do SAS (SAS Institute, 1990). A especificação iônica foi calculada para a média das três soluções percoladas, empregando-se o programa GEOCHEM-PC (Parker et al., 1995).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de pH da solução percolada do solo aumentaram significativamente com a aplicação de CaCO_3 e CaF_2 no solo, variando esses aumentos em função das doses aplicadas e da época de amostragem da solução percolada, mas sempre superiores à testemunha (Quadro 1). O pH da solução percolada mostrou-se diretamente proporcional à dose de CaCO_3 e CaF_2 aplicada no solo (Quadro 2). Em geral, a aplicação de CaCO_3 foi mais eficiente que de CaF_2 na elevação do pH da solução percolada do solo. Diversos trabalhos (Huang & Jackson, 1965; Parfitt, 1978; Moore & Ritchie, 1988) têm mostrado que a adição de fluoreto no solo eleva os valores de pH do solo e da solução do solo, provavelmente por causa do deslocamento de hidroxilas dos sítios de adsorção de argilominerais ou de espécies Al-OH pelo fluoreto.

Em relação ao Al, verificou-se que suas concentrações foram significativamente mais elevadas na solução percolada dos tratamentos com CaF_2 do que nos tratamentos com CaCO_3 e na

Quadro 1. Efeito do fluoreto de cálcio e do carbonato de cálcio no valor de pH da solução percolada de um solo ácido, em três épocas de amostragem

Tratamento	Época de amostragem da solução percolada			
	0,1 VP	0,5 VP	1,0 VP	Média
	pH			
Testemunha	4,38 bA	4,34 bA	4,27 bA	4,33 c
CaCO_3 - dose 1	4,66 abB	5,06 abA	5,06 bA	4,93 b
CaCO_3 - dose 2	4,75 aB	6,54 aA	6,17 aA	5,82 a
CaF_2 - dose 1	4,75 aA	5,60 abA	4,73 bA	5,02 b
CaF_2 - dose 2	4,67 aA	6,01 abA	5,09 bA	5,26 ab
Média	4,64 C	5,51 A	5,06 B	5,07

1,0 VP = 1,6 L de solução percolada naturalmente. CaCO_3 - doses 1 e 2 = 1.400 e 2.800 mg dm⁻³, respectivamente. CaF_2 - doses 1 e 2 = 1.092 e 2.185 mg dm⁻³, respectivamente. Números seguidos pela mesma letra - minúscula dentro da coluna e maiúscula dentro da linha não diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey.

Quadro 2. Equações de regressão obtidas para pH e concentração de Al na solução percolada 1,0 VP e concentração de K na solução 0,1 VP como variável de doses de carbonato de cálcio ou fluoreto de cálcio adicionadas no solo e para concentração de Al como variável da concentração de F na solução 1,0 VP dos tratamentos com fluoreto

Y	X	Equação	R ²
pH	dose de CaCO ₃ (mg dm ⁻³)	Y = 4,213 + 0,00068X	0,80**
	dose de CaF ₂ (mg dm ⁻³)	Y = 4,281 + 0,00038X	0,88**
Al (mg L ⁻¹)	dose de CaCO ₃ (mg dm ⁻³)	Y = 2,221 + 0,00046X	0,19 ^{ns}
	dose de CaF ₂ (mg dm ⁻³)	Y = 2,105 + 0,0078X	0,88**
	F (mg L ⁻¹)	Y = 2,381 + 0,553X	0,95**
K (mg L ⁻¹)	dose de CaCO ₃ (mg dm ⁻³)	Y = 11,608 - 0,0018X	0,88**
	dose de CaF ₂ (mg dm ⁻³)	Y = 11,149 - 0,03X	0,79**

** Significativo a 1% pelo teste F. ^{ns} não-significativo.

testemunha, não diferindo os últimos estatisticamente entre si (Quadro 3). Esses resultados mostram que o fluoreto foi mais eficiente na retirada de Al do solo do que o carbonato. A concentração de Al na solução percolada mostrou-se diretamente proporcional à dose de CaF₂ aplicada no solo e à concentração de F na solução, mas não foi significativamente relacionada com a dose de CaCO₃ aplicada (Quadro 2).

Os resultados da especiação iônica (Quadro 4) revelaram que, na testemunha, a maior parte do Al, cerca de 85%, encontrava-se na forma "livre" Al³⁺, estando uma fração menor, cerca de 15% desse metal, complexada com a hidroxila, na espécie dominante [Al(OH)]²⁺. No tratamento com CaCO₃ - dose 1, 49,5% do Al encontrava-se na forma Al³⁺ e outros 50,5% do metal complexados com a hidroxila, na espécie dominante [Al(OH)₂]⁺; enquanto, na dose 2, apenas 3% desse metal encontrava-se na forma Al³⁺, estando 97% das concentrações do Al complexadas com a hidroxila, predominando a espécie [Al(OH)₄]⁻. Segundo Hodges (1987), tanto o Al³⁺ como os complexos Al-OH devem ser considerados fitotóxicos. Por outro lado, nos tratamentos com CaF₂, verificou-se que, na dose 1, aproximadamente 99,6% do Al estava complexado com o fluoreto na forma (AlF₂)⁺, enquanto, na dose 2, essa relação foi de 100%. A formação de complexos Al-F em solução tem mostrado efeito na redução da fitotoxicidade do Al, pela diminuição da concentração de Al³⁺ livre (Cameron et al., 1986; Moore & Ritchie, 1988).

A aplicação da dose 2, tanto de CaCO₃ quanto de CaF₂, aumentou significativamente a concentração média de Ca na solução percolada do solo, em relação à testemunha (Quadro 3). Não houve diferença significativa na concentração de Ca entre a testemunha e os tratamentos que receberam dose 1. Em todos os tratamentos, as maiores perdas de Ca por lixiviação ocorreram somente na terceira solução percolada (1,0 VP), sendo atribuídas à relativamente

alta retenção desse elemento pelo solo (série liotrópica).

A concentração de K na solução percolada da testemunha foi significativamente superior à dos outros tratamentos (Quadro 3). A concentração de K diminuiu linearmente com o aumento das doses de CaCO₃ e CaF₂ (Quadro 2). Como o K é um elemento de baixa retenção pelo solo, nos tratamentos que receberam CaCO₃ e CaF₂, as menores concentrações na solução percolada podem ser atribuídas ao aumento da CTC nos sítios de carga variável, motivada, entre outros, pelo aumento do pH e da força iônica, decorrente da adição desses sais (Sposito, 1989).

As concentrações de Mg, Na e P na solução percolada do solo não foram significativamente afetadas pela aplicação de CaCO₃ ou de CaF₂ (Quadros 3 e 5). Por outro lado, as concentrações de Mg e Na variaram com a época de amostragem da solução percolada, sendo o primeiro elemento significativamente superior na terceira solução percolada (1,0 VP) e o último superior na primeira solução (0,1 VP), fato atribuído à diferença na capacidade de retenção desses cátions pelo solo, que é maior para o Mg e menor para o Na.

A concentração de N na solução percolada do solo foi significativamente afetada pelo tratamento do solo e pela época de amostragem da solução percolada (Quadro 5). As maiores perdas por lixiviação ocorreram com a aplicação de CaCO₃ - dose 2, na terceira solução percolada (1,0 VP).

Em relação ao F, verificou-se que a aplicação de doses crescentes de CaF₂ elevou significativamente sua concentração na solução percolada, enquanto, na testemunha e nos tratamentos com CaCO₃, foram determinados somente traços. A concentração de F não foi afetada pela época de amostragem da solução percolada do solo (Quadro 5).

Quadro 3. Efeito do fluoreto de cálcio e do carbonato de cálcio nas concentrações de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio na solução percolada de um solo ácido, em três épocas de amostragem

Tratamento	Época de amostragem da solução percolada			
	0,1 VP	0,5 VP	1,0 VP	Média
Al, mg L⁻¹				
Testemunha	0,53 bB	0,73 bB	2,38 cA	1,21 c
CaCO ₃ - dose 1	0,30 bB	0,78 bB	2,55 cA	1,21 c
CaCO ₃ - dose 2	0,53 bB	0,50 bB	3,65 cA	1,56 c
CaF ₂ - dose 1	2,03 bB	7,63 abAB	10,05 bA	6,57 b
CaF ₂ - dose 2	8,38 aB	9,58 aAB	19,35 aA	12,43 a
Média	2,35 B	3,84 B	7,60 A	4,60
Ca, mg L⁻¹				
Testemunha	3,03 bB	2,98 bB	23,78 aA	9,93 c
CaCO ₃ - dose 1	3,98 bB	3,48 bB	34,48 aA	13,98 bc
CaCO ₃ - dose 2	8,80 aB	9,18 aB	83,62 aA	33,87 a
CaF ₂ - dose 1	2,53 bB	3,85 bB	57,28 aA	21,22 abc
CaF ₂ - dose 2	2,90 bB	4,78 bB	78,07 aA	28,58 ab
Média	4,25 B	4,85 B	55,45 A	21,51
Mg, mg L⁻¹				
Testemunha	2,30	1,85	15,10	6,41
CaCO ₃ - dose 1	2,20	0,88	7,95	3,68
CaCO ₃ - dose 2	2,38	1,33	11,70	5,13
CaF ₂ - dose 1	1,53	0,98	12,80	5,10
CaF ₂ - dose 2	1,23	1,05	18,15	6,80
Média	1,93 B	1,22 B	13,14 A	5,43
K, mg L⁻¹				
Testemunha	11,85 aA	8,90 aB	10,15 aAB	10,30 a
CaCO ₃ - dose 1	8,60b A	4,03 bB	4,65 bB	5,76 b
CaCO ₃ - dose 2	6,80b cA	3,65 bB	4,73 bAB	5,06 b
CaF ₂ - dose 1	6,48 bcA	5,28 bA	6,25 bA	6,00 b
CaF ₂ - dose 2	5,30 cA	5,40 bA	6,93 abA	5,88 b
Média	7,81 A	5,45 C	6,54 B	6,60
Na, mg L⁻¹				
Testemunha	3,10 aA	1,70 aB	1,18 aC	1,99 a
CaCO ₃ - dose 1	2,73 aA	1,28 aB	0,90 aB	1,63 a
CaCO ₃ - dose 2	1,95 bA	1,08 aB	1,13 aB	1,38 a
CaF ₂ - dose 1	1,95 bA	3,93 aA	1,05 aA	2,31 a
CaF ₂ - dose 2	1,43 bA	1,23 aA	1,20 aA	1,28 a
Média	2,23 A	1,84 A	1,09 B	1,72

1,0 VP = 1,6 L de solução percolada naturalmente. CaCO₃ - doses 1 e 2 = 1.400 e 2.800 mg dm⁻³, respectivamente. CaF₂ - doses 1 e 2 = 1.092 e 2.185 mg dm⁻³, respectivamente. Números seguidos pela mesma letra - minúscula dentro da coluna e maiúscula dentro da linha - não diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey.

Quadro 4. Especiação iônica do alumínio e flúor na solução percolada de um solo ácido submetido a diferentes tratamentos

Elemento	Tratamento	Porcentagem de especiação
Al	Testemunha (pH = 4,33)	Al ³⁺ (84,80%), Al-OH (15,13%), Al-PO ₄ (0,07%)
	CaCO ₃ - dose 1 (pH = 4,93)	Al-OH (50,45%), Al ³⁺ (49,45%), Al-PO ₄ (0,10%)
	CaCO ₃ - dose 2 (pH = 5,82)	Al-OH (96,60%), Al ³⁺ (3,31%), Al-PO ₄ (0,09%)
	CaF ₂ - dose 1 (pH = 5,02)	Al-F (99,58%), Al-OH (0,24%), Al ³⁺ (0,18%)
	CaF ₂ - dose 2 (pH = 5,26)	Al-F (100%)
F	CaF ₂ - dose 1 (pH = 5,02)	Al-F (97,43%), F ⁻ (2,51%), Mg-F (0,03%), Ca-F (0,01%)
	CaF ₂ - dose 2 (pH = 5,26)	Al-F (89,41%), F ⁻ (10,34%), Mg-F (0,14%), Ca-F (0,06%)

Quadro 5. Efeito do fluoreto de cálcio e do carbonato de cálcio nas concentrações de nitrogênio, fósforo e flúor na solução percolada de um solo ácido, em três épocas de amostragem

Tratamento	Época de amostragem da solução percolada			Média
	0,1 VP	0,5 VP	1,0 VP	
N-NO₃, mg L⁻¹				
Testemunha	70,0 aA	37,7 aB	36,3 bB	48,0 b
CaCO ₃ - dose 1	51,2 bA	24,2 cB	28,3 bB	34,6 c
CaCO ₃ - dose 2	51,2 bB	39,0 aC	70,0 aA	53,4 a
CaF ₂ - dose 1	35,5 cA	30,9 bA	36,4 bA	34,3 c
CaF ₂ - dose 2	50,1 bA	25,6 cC	35,0 bB	36,9 c
Média	51,6 A	31,5 C	41,2 B	41,4
P, µg L⁻¹				
Testemunha	3,50	0,75	1,50	1,92
CaCO ₃ - dose 1	1,25	2,00	3,00	2,09
CaCO ₃ - dose 2	3,75	1,75	3,75	3,09
CaF ₂ - dose 1	0,50	3,25	6,00	3,26
CaF ₂ - dose 2	3,25	1,50	3,25	2,67
Média	2,45	1,86	3,51	2,61
F, mg L⁻¹				
Testemunha	traços	traços	traços	traços c
CaCO ₃ - dose 1	traços	traços	traços	traços c
CaCO ₃ - dose 2	traços	traços	traços	traços c
CaF ₂ - dose 1	2,35	11,30	13,98	9,21b
CaF ₂ - dose 2	24,30	22,35	30,60	25,75a
Média	5,34	6,74	8,92	7,00

1,0 VP = 1,6 L de solução percolada naturalmente. CaCO₃ - doses 1 e 2 = 1.400 e 2.800 mg dm⁻³, respectivamente. CaF₂ - doses 1 e 2 = 1.092 e 2.185 mg dm⁻³, respectivamente. Traços: valor abaixo do limite mínimo de detecção. Números seguidos pela mesma letra - minúscula dentro da coluna e maiúscula dentro da linha - não diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey.

Com base na especiação iônica, constatou-se que, em todos os tratamentos, K, Na e N apareceram 100% como íons livres na solução percolada. Com relação ao Ca e ao Mg, verificou-se que, na testemunha e nos tratamentos com CaCO₃, estes metais encontravam-se 100% como íons livres, enquanto, nos tratamentos com CaF₂, pequena parte desses metais complexou-se com o fluoreto. No tratamento CaF₂ - dose 1, apenas 0,01% do Ca e 0,06% do Mg complexaram-se com o fluoreto, e os restantes de ambos os metais encontravam-se como íons livres na solução. Já no tratamento CaF₂ - dose 2, houve ligeiro aumento nas proporções dos complexos Ca-F e Mg-F, correspondente a 0,11% do Ca e 0,68% do Mg, encontrando-se os restantes desses metais como íons livres na solução.

Os resultados obtidos neste trabalho, concordando com Cameron et al. (1986), Moore & Ritchie (1988) e Gibson et al. (1992), evidenciam que o comportamento

do F em solos intemperizados, com domínio de carga variável e elevada concentração de Al na forma mais fitotóxica (Al³⁺), difere do seu comportamento em solos com predomínio de carga permanente, em que o Al não seja limitante para as culturas (Flühler et al., 1982). É provável que a formação de complexos estáveis Al-F na solução do solo e nos tecidos das plantas possa atenuar os efeitos fitotóxicos desses dois elementos (Cameron et al., 1986; Takmaz-Nisancioglu & Davison, 1988).

CONCLUSÕES

1. A aplicação de CaF₂ no solo aumentou significativamente o valor de pH da solução percolada em relação à testemunha, não diferindo daquele encontrado com a aplicação de CaCO₃.

2. As concentrações médias de Al na solução percolada foram significativamente superiores nos tratamentos com CaF₂, indicando que houve maior perda desse elemento por lixiviação do solo.

3. A especiação iônica do Al na solução percolada de amostras de solo que receberam CaF₂ mostrou que, aproximadamente, 99,5% do Al estava complexado com fluoreto, enquanto, na testemunha, 84,8% do Al encontrava-se na forma Al³⁺.

LITERATURA CITADA

- ADRIANO, D.C. & DONER, H.E. Bromine, chlorine, and fluorine. In: PAGE, A.L; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. Methods of soil analysis: Part 2 - Chemical and microbiological properties, 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1982. p.449-483. (Agronomy. Series of Monographs, 9)
- ALCARDE, J.C. & CHITOLINA, J.C. Determinação do nitrogênio total em solos pelo método da liga de Raney. R. Agric., 66:97-106, 1991.
- BECKER, P. Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. New York, Marcel Dekker, 1989. p.220-232.
- CAMERON, R.S.; RITCHIE, G.S.P. & ROBSON, A.D. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. Soil Sci. Soc. Am. J., 50:1231-1236, 1986.
- FLÜHLER, H.; POLOMSKI, J. & BLASER, P. Retention and movement of fluoride in soils. J. Environ. Qual., 11:461-468, 1982.
- GEOGHEGAN, I.E. & SPRENT, J.I. Aluminum and nutrient concentrations in species native of Central Brazil. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 27:2925-2934, 1996.
- GIBSON, J.A.E.; WILLET, I.R. & BOND, W.J. The effects of sulphate and fluoride on the sorption of aluminium by an Oxisol. J. Soil Sci., 43:429-439, 1992.

- HODGES, S.C. Aluminum speciation: a comparison of five methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:57-64, 1987.
- HUANG, P.M. & JACKSON, M.L. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29:661-665, 1965.
- LARSEN, S. & WIDDOWSON, A.E. Soil fluorine. *J. Soil Sci.*, 22:210-221, 1971.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- McLAUGHLIN, M.J.; TILLER, K.G.; NAIDU, R. & STEVENS, D.P. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust. J. Soil Res.*, 34:1-54, 1996.
- MOORE, C.S. & RITCHIE, G.S.P. Aluminium speciation and pH of an acid soil in the presence of fluoride. *J. Soil Sci.*, 39:1-8, 1988.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soils materials. *Adv. Agron.*, 30:1-50, 1978.
- PARKER, D.R.; NORVELL, W.A. & CHANEY, R.L. GEOCHEM-PC: a chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. In: LOEPPERT, R.H.; SCHWAB, A.P. & GOLDBERG, S., eds. Chemical equilibrium and reaction models. Madison, Soil Science Society of America, 1995. p.253-269. (SSSA. Special Publication, 42)
- RAIJ, B. van. Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo. São Paulo, ANDA, 1988. 88p.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- SAS Institute. SAS/STAT - User's guide. 6.03ed. Cary, SAS Institute Inc., 1990. 584p.
- SIKORA, F.J.; COPELAND, J.P.; DILLARD, E.F. & BURNELL, J.R. Corn growth as affected by suspension fertilizers containing fluorosilicic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:961-966, 1992.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.
- TAKMAZ-NISANCIOGLU, S. & DAVISON, A.W. Effects of aluminium on fluoride uptake by plants. *New Phytol.*, 109:149-155, 1988.
- WEINSTEIN, L.H. Fluoride and plant life. *J. Occup. Med.*, 19:49-78, 1977.